Über einige unsymmetrische Alkylphenylhydrazine.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Richard Ilmer

aus

Hoyersdorf (Braunschweig).

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinem lieben Vater

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Theoretischer Teil.

Eine der reaktionsfähigsten Verbindungen der organischen Chemie ist das im Jahre 1875 entdeckte Phenylhydrazin.

Einerseits liefert es eine grosse Zahl einfacher Substitutions- und Kondensationsprodukte, andererseits gelang es, mittelst desselben eine Reihe ringförmig geschlossener, stickstoffhaltiger Verbindungen herzustellen.

Es wurde zuerst von E. Fischer[1] aus der Diazobenzolsulfosäure dargestellt, welche er durch Umsetzung von Diazobenzolchlorid mit neutralem schwefligsaurem Alkali erhalten hatte. Das gebildete diazosulfonsaure Salz giebt bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung das hydrazinsulfonsaure Salz. Aus diesem wird mit heisser konz. Salzsäure chlorwasserstoffsaures Phenylhydrazin gewonnen.

[1]) Ann. d. Chemie 190, S. 67.

Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_5.NH_2.HCl + NaNO_2 + HCl =$
$C_6H_5.N=N.Cl + NaCl + 2H_2O.$

2. $C_6H_5.N=N.Cl + Na_2SO_3 =$
$C_6H_5.N=N.SO_3Na + NaCl.$

3. $C_6H_5.N=N.SO_3Na + H_2 =$
$C_6H_5.NH-NH.SO_3Na.$

4. $C_6H_5.NH-NHSO_3Na + HCl + H_2O =$
$C_6H_5.NH-NH_2.HCl + NaHSO_4.$

Eine andere Methode zur Darstellung von Phenylhydrazin ist die von V. Meyer und Lecco[1] ausgearbeitete, nach welcher man als Reduktionsmittel Zinnchlorür und Salzsäure anwendet. Man erhält so ohne Umwege aus Diazobenzolchlorid salzsaures Phenylhydrazin:

$C_6H_5.N=N.Cl + 2SnCl_2 + 4HCl =$
$C_6H_5.NH-NH_2.HCl + 2SnCl_4.$

Ersetzt man im Phenylhydrazin das Wasserstoffatom des NH-Restes gegen ein Kohlenwasserstoffradikal, so erhält man sekundäre unsymmetrische, sog. α-Hydrazine; substituiert man dagegen ein Wasserstoffatom des Amin-(NH_2)-Restes durch ein Kohlenwasserstoffradikal, so erhält man symmetrische sekundäre β-Hydrazine.

Um zu ersteren zu gelangen[2], wandelt man die sekundären Amine durch salpetrige Säure in Nitroso-

---

[1]) Berichte 16, S. 2976.
[2]) E. Fischer, Ann. 190, S. 152.

amine um und reduziert diese mit Zink in essigsaurer Lösung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R' \end{matrix}\!\!>\!NH + NO.OH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N-NO + H_2O.$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N-NO + 2\,H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N-NH_2 + H_2O.$$

Doch stellt man die α-Hydrazine einfacher und bequemer nach der von A. Michaelis[1] entdeckten Methode vermittelst Natriumphenylhydrazin ($C_6H_5.NNa-NH_2$) dar, welches durch Einwirkung von Natrium auf Phenylhydrazin erhalten und durch Destillation im Wasserstoffstrom im luftverdünnten Raume vom gleichzeitig gebildeten Anilin getrennt wird.

Das Natriumphenylhydrazin ist ein sehr reaktionsfähiger Körper, welcher mit Alkylbromid nach folgender Gleichung reagiert:

$$C_6H_5.NNa-NH_2 + R'Br = NaBr + C_6H_5-NR'-NH_2.$$

Die Alkylphenylhydrazine werden am besten mittelst ihrer salzsauren Salze, welche durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre Chloroform- oder Benzollösung gewonnen werden, rein erhalten.

Diese salzsauren Salze sind sehr leicht löslich in Benzol und werden so von dem salzsauren Anilin und salzsaurem Phenylhydrazin, welche schwer in Benzol löslich sind, durch Filtration der Benzollösung getrennt.

---

[1]) Ann. 252, S. 272.

Die salzsauren Alkylphenylhydrazine krystallisieren am besten aus einem Gemisch von Benzol und Chloroform. Nach dem Abfiltrieren werden sie mit Alkali zersetzt. Die freien Hydrazine werden hierbei als Öle abgeschieden, welche man mit Äther aufnimmt und nach dem Verdunsten des Äthers im luftverdünnten Raume destilliert.

Auf gütige Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis stellte ich nun mit Natriumphenylhydrazin und dem Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylbromid, die entsprechenden Alkylphenylhydrazine dar und untersuchte dieselben, da diese sekundären Hydrazine bisher wenig bekannt sind, nach zwei Richtungen: Einerseits stellte ich mit Pikrylchlorid und α-Dinitrochlorbenzol Hydrazoverbindungen, andererseits mit Brenztraubensäure Indole dar.

Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Formeln:

1. $$\left.\begin{matrix} C_6H_5.NR'-NH_2 \\ C_6H_5.NR'-NH_2 \end{matrix}\right\} + C_6H_2.(NO_2)_3.Cl =$$
$$C_6H_5.NR'-NH_2.HCl +$$
$$C_6H_5.NR'-NH-C_6H_2(NO_2)_3.$$

2. $$\left.\begin{matrix} C_6H_5.NR'-NH_2 \\ C_6H_5.NR'-NH_2 \end{matrix}\right\} + C_6H_3.(NO_2)_2.Cl =$$
$$C_6H_5.NR'-NH_2.HCl +$$
$$C_6H_5.NR'-NH-C_6H_3(NO_2)_2.$$

E. Fischer[1] war bekanntlich der erste, welcher das Phenylhydrazin mit Pikrylchlorid in die Hydrazo-

[1] Ann. 190, S. 132.

verbindung, das Pikrylphenylhydrazin ($C_6H_5.NH-NH-C_6H_2(NO_2)_3$) und weiter in die Azoverbindung überführte.

Dass im Trinitrohydrazobenzol das Säurechlorid in die Amidgruppe getreten ist, zeigte er durch Oxydations- und Reduktionsversuche.[1]

Gelbes Quecksilberoxyd führt das Trinitrohydrazobenzol in die Trinitroazoverbindung ($C_6H_5.N=N-C_6H_3(NO_2)_3$) über.

Durch Zinn und Salzsäure wird es in alkoholischer Lösung zu Anilin und eine nicht weiter untersuchte aromatische Base, vielleicht ein Tetraamidobenzol gespalten.

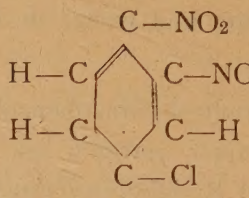
Auch E. Willgerodt und M. Ferko[2] liessen auf Phenylhydrazin Pikrylchlorid zuerst in der Wärme einwirken und bekamen ein Produkt vom Schmelzpunkt 181°, also um 9° höher als das von E. Fischer dargestellte. Das von ihnen in der Kälte erhaltene Produkt stimmte mit dem von E. Fischer beschriebenen überein.

Auch α-Dinitrochlorbenzol liessen sie sowohl in der Wärme als auch in der Kälte auf Phenylhydrazin einwirken. Versuche, die in der Wärme angestellt wurden, lieferten den gesuchten Körper nicht. Bei der Einwirkung in der Kälte erhielten sie das α-Dinitrohydrazobenzol vom Schmelzpunkt 120°.

---

[1]) Ann. 190, S. 133.
[2]) Jour. f. pr. Chemie 1888, N. F. 37, S. 355.

Ferner liessen sie auf Phenylhydrazin o-Nitro-

metachlorbenzol =  , welches als

Laubenheimer'sches Dinitrochlorbenzol bezeichnet wird, einwirken und bekamen sowohl beim Arbeiten in der Wärme als auch in der Kälte das Orthonitrometachlorhydrazobenzol nach folgender Formel:

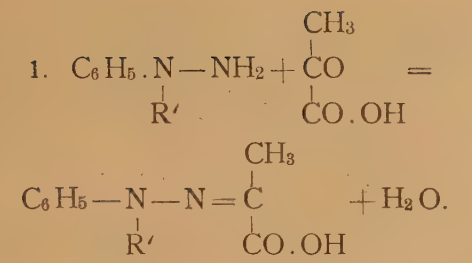
$$C_6H_5 . NR' — NH_2 + C_6H_3(NO_2)_2Cl =$$
$$C_6H_5 . NR' — NH — C_6H_3(NO_2)Cl + NO . OH.$$

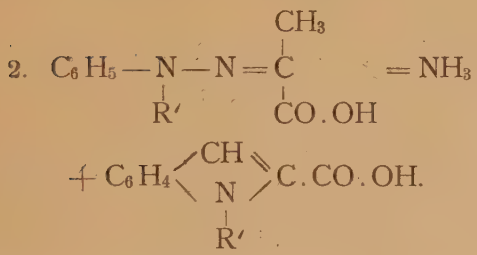
Mir ist die Darstellung entsprechender Verbindung vermittels eines Alkylphenylhydrazins in keiner Weise gelungen.

E. Fischer und O. Hess[1] waren die ersten, welche die Alkylphenylhydrazine, die Methyl-, die Äthyl- und die Phenylverbindung beim Behandeln mit Brenztraubensäure in die entsprechenden Alkylphenylhydrazinbrenztraubensäuren übergeführt haben. Beim Erwärmen mit Salzsäure erleiden diese Verbindungen eine eigentümliche Veränderung. Sie zerfallen hierbei in Ammoniak und ein Derivat des Indols, in die Alkylindolkarbonsäuren nach der Formel:

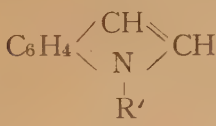
---

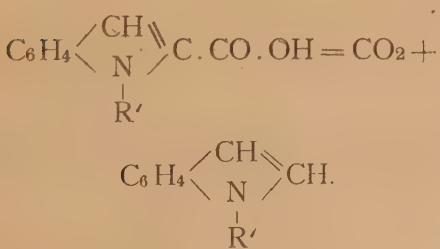
[1]) Berichte 17, S. 543.





Beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt auf dem Ölbade verlieren die Indolkarbonsäuren Kohlensäure und verwandeln sich in die schwach basischen Verbindungen

 nach folgender Gleichung:



Letztere Verbindungen sind in Zusammensetzung und Eigenschaft dem Indol ausserordentlich ähnlich.

Die Bildung der Alkylindolkarbonsäuren aus den Alkylphenylhydrazinbrenztraubensäuren ist ein eigentümlicher Vorgang, der ohne Analogie dasteht.

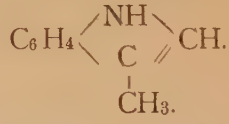
Nach allem, was bis jetzt über die Hydrazinderivate der Aldehyde und Ketone bekannt ist, erfolgt die Vereinigung von Brenztraubensäure und den Alkylphenylhydrazinen nach der Gleichung auf voriger Seite.

Wenn aus einem derartig konstituierten Produkte ein Indolabkömmling entstehen soll, so muss das in der Mitte des Moleküls befindliche zweite Stickstoffatom in Verbindung mit einem Wasserstoffatom des Phenyls und zwei Wasserstoffatomen der Methylgruppe der Brenztraubensäure als Ammoniak austreten. Durch Vereinigung der Reste würde dann die Alkylindolkarbonsäure entstehen.

E. Fischer[1] stellte aus den Kondensationsprodukten der Hydrazine mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren durch Abspaltung von Ammoniak vermittelst Chlorzink oder Erhitzen mit Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure) zuerst solche Indole her.

Die chemische Reaktion verläuft nach folgenden Formeln:

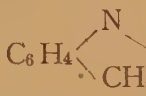
I. $C_6H_5.NH-NH_2 + C_2H_5.CHO = H_2O +$
$C_6H_5.NH-N=CH-CH_2-CH_3 = NH_3 +$



[1]) Ann. 236, S. 116.

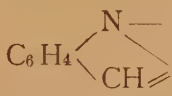
II. $C_6H_5.N(CH_3)NH_2 + CO(CH_3)_2 = H_2O +$

$$C_6H_5-N(CH_3)N=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = NH_3 +$$



III. $C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + CH_3.CO.COOH = H_2O +$

$$C_6H_5.N(CH_3)N=C\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} = NH_3 +$$



I. ist nach der von Bayer-Fischer'schen Nomenklatur ein Pr 3-Methylindol;

II. ein Pr 1^n, 2-Dimethylindol und

III. eine Pr 1^n, 2-Methylindolkarbonsäure.

Die Bildung von Indolderivaten aus Brenztraubensäure und den sekundären, aromatischen Hydrazinen ist eine allgemeine Darstellungsweise geworden.

Es ist bis jetzt nur die Methylverbindung von E. Fischer näher untersucht. Deshalb habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis nach der Fischer'schen Methode mit dem Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylphenylhydrazinen zur näheren Charakterisierung derselben Versuche zur Darstellung von Indolen ausgeführt. Es wurde schon oben erwähnt, dass Phenylhydrazin in seiner Reaktionsfähigkeit eine grosse Zahl solcher Verbindungen liefert. Neben den Pyrazolderivaten verdienen die Indole wegen ihrer Verwandtschaft mit dem Indigo und dem Eiweiss das grösste Interesse.

Aus den schon vorher genannten unsymmetrischen Alkylphenylhydrazinen gelang es mir ohne Schwierigkeit Kondensationsprodukte mit Brenztraubensäure herzustellen, aus welchen durch Ammoniakabspaltung die Alkylindolkarbonsäuren entstehen.

Die Karbonsäuren gaben leicht die zugehörigen Indole durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt.

Am Schluss dieses Teiles führe ich noch den Siedepunkt und das spec. Gew. der von mir untersuchten Alkylphenylhydrazine[1] an.

Isopropylphenylhydrazin,
Siedep. 226°, spec. Gew. 0,9588.

Isobutylphenylhydrazin,
Siedep. 245°, spec. Gew. 0,9633.

Isoamylphenylhydrazin,
Siedep. 262°, spec. Gew. 0,9680.

---

[1]) Vgl. Michaelis u. Philips, Ann. Chem. 252, 278.

Experimenteller Teil.

A) I. Einwirkung von Pikrylchlorid auf die α-Alkylphenylhydrazine.

Darstellung des Pikrylchlorid.

100 g Pikrinsäure werden mit 200 g Phosphorpentachlorid am abwärtsliegenden Kühler solange erhitzt, bis das sich hierbei bildende Phosphoroxychlorid abdestilliert ist. Der Rückstand wird zuerst mit Wasser und dann mit Äther gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Das Chlorid bildet bernsteingelbe, monokline Tafeln, welche bei 83° schmelzen.

Einwirkung von α-Isoamylphenylhydrazin auf Pikrylchlorid.

5 g (1 Mol.) Pikrylchlorid werden in der zwanzigfachen Menge (100 g) absolutem Alkohol heiss gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt, und hierauf die berechnete Menge 7,19 g (2 Mol.) α-Isoamyl-

phenylhydrazin, welches mit etwas absolutem Alkohol verdünnt ist, in kleinen Portionen in ungefähr fünf Minuten hinzugefügt. An der Stelle, an welcher die beiden Flüssigkeiten zusammentreffen, entsteht jedesmal eine tiefdunkle Färbung, welche beim Umschütteln in rot übergeht. Nach längerem Stehen wird der Kolben in eine Kältemischung gestellt, wobei nach kurzer Zeit rote Nädelchen auskrystallisieren, welche sich beim Umschütteln vermehren.

Nach längerem Stehen wird abfiltriert, wobei sich auch jetzt noch eine grosse Menge Nadeln ausscheiden. Dieselben werden in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich dann das Pikrylamylphenylhydrazin in dunkelroten langen Nadeln aus, welche nach dem Abfiltrieren auf einem Tonteller im Exsikkator getrocknet werden. Das Trinitrohydrazoamylbenzol ist in Alkohol, in Benzol und in Äther leicht löslich, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 58°.

Es hat schwach sauren Charakter, löst sich in Alkalien mit dunkeler Farbe auf, und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgefällt.

Die Bildung des Trinitrohydrazoamylbenzols verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-N-C_5H_{11}.NHH \\ C_6H_5-N-C_5H_{11}.NH_2 \end{matrix} + C_6H_2.(NO_2)_3 =$$

$$C_6H_5-N-C_5H_{11}NH_2.HCl +$$

$$C_6H_5-N-C_5H_{11}-NH-C_6H_2(NO_2)_3.$$

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1839 g angewandte Substanz gaben bei 20°, Barost. 758 mm 29 ccm Volum. N = 17,99 % N.

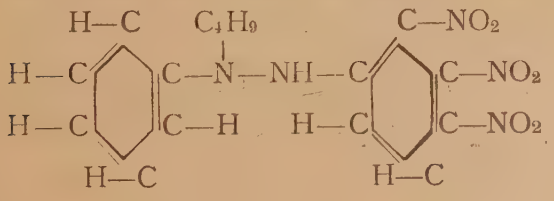
0,2155 g Substanz gaben 0,4154 g CO_2 und 0,0994 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
N = 17,99 %	N = 17,99 %
C = 52,56 „	C = 52,44 „
H = 5,12 „	H = 4,88 „

Oxydationsversuche mit dem Trinitrohydrazoamylbenzol.

In eine konzentrierte heisse alkoholische Lösung des Trinitrohydrazoamylbenzol wurde in kleinen Portionen unter Umschütteln gelbes Quecksilberoxyd eingetragen und längere Zeit gekocht. Hierbei färbte sich die rote Lösung tief dunkel. Nach dem Abfiltrieren schied sich jedoch das Trinitrohydrazoamylbenzol vom Schmelzpunkt 58° unverändert aus. Auch durch Kochen mit Eisessig oder Alkohol wurde es nicht verändert. Ebenso waren die mit dem Trinitrohydrazoamylbenzol angestellten Reduktionsversuche ohne Erfolg.

Darstellung des Trinitrohydrazobutylbenzol.



Diese Verbindung wird ebenso dargestellt wie die Amylverbindung.

5 g (1 Mol) Pikrylchlorid werden in der zwanzigfachen Menge absolutem Alkohol heiss gelöst und zu der abgekühlten Lösung wird die berechnete Menge α-Isobutylphenylhydrazin 6,6 g (2 Mol.), welche mit wenig absolutem Alkohol verdünnt sind, in kleinen Portionen hinzugefügt, auch hier entsteht jedesmal an der Stelle, an welcher der Tropfen einfällt, eine tiefdunkle Färbung, welche beim Umschütteln in rot übergeht. Nach längerem Stehen in einer Kältemischung fallen in kurzer Zeit hellrote Nädelchen aus. Diese werden abfiltriert und in heissem Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten das Trinitrohydrazobutylbenzol in schönen Nadeln ausfällt. Es löst sich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°. Es hat schwach saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien mit tiefdunkler Farbe; aus der alkalischen Lösung wird es durch Salzsäure wieder ausgefällt.

Die Bildung des Trinitrohydrazobutylbenzol verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-N-C_4H_9-NHH \\ C_6H_5-N-C_4H_9-NHH \end{matrix} + C_6H_2(NO_2)_3Cl =$$
$$C_6H_5.N-C_4H_9NH_2.HCl +$$
$$C_6H_5.N-C_4H_9-NH-C_6H_2(NO_2)_3.$$

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1711 g Substanz gaben 28 ccm N, $21^0 = t$, $b = 760$ mm.

0,2410 g Substanz gaben 0,4632 g CO_2 und 0,1049 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
N = 18,63 %	N = 18,66 %
C = 52,41 „	C = 52,20 „
H = 4,84 „	H = 4,52 „

Die Oxydations- und Reduktionsversuche waren auch hier ohne Erfolg.

Darstellung des Trinitrohydrazopropylbenzol.

Dasselbe wird auf ähnliche Weise erhalten, wie die vorigen Verbindungen.

5 g (1 Mol.) Pikrylchlorid werden in 100 g heissem absolutem Alkohol gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Hierzu wird die berechnete Menge (2 Mol.) α-Isopropylphenylhydrazin mit wenig Alkohol verdünnt, in kleinen Portionen hinzugefügt. Auch hier entsteht die tiefdunkle Färbung beim Zusammentreffen der beiden Flüssigkeiten. Nach längerem Stehen in einer Kältemischung scheidet sich ein braunroter krystallinischer Körper aus, welcher aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Das Trinitrohydrazopropylbenzol bildet braunrote Nädelchen, welche sich warzenförmig zusammenballen. Es löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Alkalien, ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 156°. Auch bei dieser Verbindung blieben die angestellten Oxydations- sowie auch Reduktionsversuche erfolglos.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1770 g Substanz; Volum N 30 ccm, 756 = b, t = 20°.

0,2262 g Substanz lieferten 0,4147 g CO_2 und 0,0887 g H_2O.

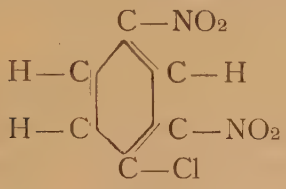
Gefunden:	Berechnet:
N = 19,28%	N = 19,39%
C = 50,01 „	C = 49,86 „
H = 4,36 „	H = 4,15 „

Einwirkung von Jodmethyl auf diese Trinitrohydrazoverbindungen.

2 g des Trinitrohydrazoalkylbenzol wurden in Natronlauge gelöst, hierzu Jodmethyl im Überschuss hinzugefügt und einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten blieb die Lösung unverändert und das Jodmethyl setzte sich unten ab. Nachdem das Jodmethyl sich nach längerem Stehen verpflüchtigt hatte, fiel aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Salzsäure die ursprüngliche Substanz aus.

II. Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf α-Alkylphenylhydrazine.

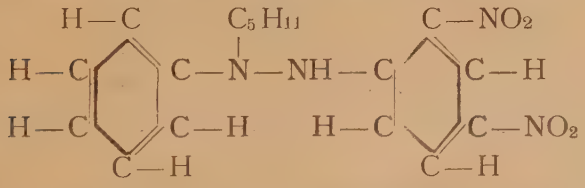
Darstellung des α-Dinitrochlorbenzol.



α-Dinitrochlorbenzol wird nach Jungfleisch[1] aus o- oder p-Chlornitrobenzol durch Kochen mit Salpeterschwefelsäure dargestellt. Es wird mit Wasser ausgefällt und aus kochendem Äther umkrystallisiert.

Es bildet grosse, durchsichtige, kaum hellgelb gefärbte Krystalle.

Darstellung des Isoamyldinitrohydrazobenzol.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 4 g (1 Mol.) α-Dinitrochlorbenzol in 100 g absolutem Alkohol heiss gelöst und die berechnete Menge 7,03 g (2 Mol.) Amylphenylhydrazin, welches mit wenig absolutem Alkohol verdünnt war, in kleinen Portionen hinzugefügt. Die hellgelbe alkoholische Lösung färbte sich sofort dunkelrot. Der Kolben wurde jetzt in eine

[1]) J. 1868, S. 345.

Kältemischung gestellt, aber es fiel hierbei auch nach längerem Stehen nichts aus. Das Gemisch wurde deshalb einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Kolben wieder in eine Kältemischung gestellt, wobei nach einiger Zeit hellgelbe Nadeln ausfielen, welche sich zu Blättchen zusammenballten. Dieselben wurden abfiltriert, aus heissem Alkohol umkrystallisiert und auf einer Tonplatte im Exsikkator getrocknet.

Das Dinitrohydrazoisoamylbenzol schmilzt bei 104° und löst sich in Alkohol, Äther, Benzol; in Wasser ist es unlöslich.

Das α-Dinitrohydrazoamylbenzol bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-N-C_5H_{11}.NHH \\ C_6H_5-N-C_5H_{11}.NH \end{matrix} + C_6H_3(NO_2)_2 =$$

$$C_6H_5-N-C_5H_{11}.NH_2.HCl +$$

$$C_6H_5-N-C_5H_{11}.CH-C_6H_3.(NO_2)_2.$$

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1235 g Substanz; Volum N 18 ccm, b = 754 mm, t = 19°.

0,1906 g Substanz gaben 0,4149 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
N = 16,62 %	N = 16,28 %
C = 59,37 „	C = 59,29 „
H = 5,56 „	H = 5,81 „

Einwirkung von α-Isobutylphenylhydrazin auf α-Dinitrochlorbenzol.

5 g (1 Mol.) α-Dinitrochlorbenzol werden in der zwanzigfachen Menge absolutem Alkohol heiss gelöst und die berechnete Menge 6,64 g (2 Mol.) Butylphenylhydrazin, welches mit wenig absolutem Alkohol verdünnt ist, allmählich in kleinen Portionen hinzugefügt, auch hier färbt sich das ganze sofort dunkelrot. Es wird nun einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht und nachher in eine Kältemischung gestellt, aber es fällt hierbei auch nach längerem Stehen nichts aus. Der ganze Kolbeninhalt wird deshalb mit verdünnter Salzsäure versetzt und damit durchgeschüttelt. Das als Nebenprodukt gebildete salzsaure Salz geht hierbei in Lösung; jetzt wird noch eine genügende Menge Wasser zugefügt, wodurch nach einiger Zeit ein rote Nadeln bildender Körper ausfällt, welcher mit etwas Harz durchsetzt ist. Nach dem Abfiltrieren wird das α-Dinitrohydrazoisobutylbenzol solange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe beim Abfluss neutral reagiert. Es wird jetzt in heissem Alkohol gelöst und es scheiden sich beim Erkalten rote Nadeln aus, welche in Alkohol, Äther und Benzol löslich sind. Es schmilzt bei 151°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1750 g Substanz gaben 25 Volum N b = 762 mm, t = 24°.

0,1328 g Substanz gaben 0,2810 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
N = 16,54 %	N = 16,96 %
C = 58,37 „	C = 58,18 „
H = 5,65 „	H = 5,45 „

Darstellung des α-Dinitrohydrazoisopropylbenzol.

$$C_6H_5 . N(C_3H_7) - NH - C_6H_3(NO_2)_2$$

Dasselbe wird in gleicher Weise, wie die Amylverbindung dargestellt.

3 g α-Dinitrochlorbenzol werden in der zwanzigfachen Menge absolutem Alkohol heiss gelöst und die auf zwei Moleküle berechnete Menge Isopropylphenylhydrazin in kleinen Mengen und unter häufigem Umschütteln hinzugefügt. Das Ganze färbt sich sofort dunkelrot. Nach dem Erhitzen am Rückflusskühler scheidet sich nach längerem Stehen und häufigem Schütteln ein braunrotes Pulver aus, welches abfiltriert und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Verbindung bildet braunrote Nädelchen, welche in Alkohol, Äther, Benzol löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Sie schmelzen bei 196°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1452 g Substanz; V = 22 ccm N, b = 756 mm, t = 23°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 16,98 %	N = 17,17 %.

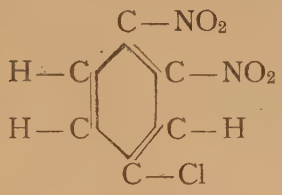
Diese Dinitrohydrazoverbindungen sind in Alkalien unlöslich und bilden keine Salze.

Die Reduktions- und Oxydationsversuche waren auch bei diesen Dinitrohydrazoverbindungen ohne Erfolg.

Auch beim Kochen mit Jodmethyl werden die Dinitroverbindungen nicht verändert.

Darstellung des Laubenheimer'schen Dinitrochlorbenzol.

o-Dinitro-m-chlorbenzol



Laubenheimer'sches Dinitrochlorbenzol wird durch Nitrieren von m-Chlornitrobenzol auf folgende Weise dargestellt: 40 g m-Chlornitrobenzol werden mit 200 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 g rauchender Salpetersäure erwärmt und nach beendigter Reaktion ca. 25 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Es wird mit Wasser ausgefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Es bildet gelbe Krystalle, welche bei 34° schmelzen.

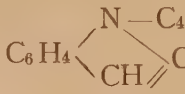
Einwirkung von α-Isoamylphenylhydrazin auf Laubenheimer'sches Dinitrochlorbenzol.

3 g Laubenheimer'sches Dinitrochlorbenzol werden in der hinreichenden Menge absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung Amylphenylhydrazin in kleinen Mengen hinzugefügt. Beim

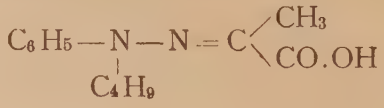
Zusammentreffen der beiden Flüssigkeiten entstand eine schwach rötliche Färbung. Nachdem einige Stunden am Rückflusskühler gekocht war, wurde nach dem Erkalten der Kolben in eine Kältemischung gestellt. Es krystallisierte hierbei nichts aus, auch nach längerem Stehen nicht. Der Kolbeninhalt wurde nun in eine Glasschale gegossen und der Alkohol im Exsikkator verdunstet. Es blieb dann eine dunkelrote Schmiere zurück, aus welcher, nachdem sie auf eine Tonplatte gestrichen war, das Laubenheimersche Dinitrochlorbenzol unverändert herauskrystallisierte.

B. Einwirkung von Brenztraubensäure auf die α-Alkylphenylhydrazine.

Darstellung der Isobutylindolkarbonsäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 g (1 Mol.) des salzsauren Butylphenylhydrazin in der genügenden Menge Wasser gelöst und die berechnete Menge Brenztraubensäure 4,4 g (1 Mol.) hinzugefügt. Die klare wässrige Lösung trübt sich sofort und färbt sich gelb. Nach einiger Zeit scheidet sich die Butylphenylhydrazinbrenztraubensäure



als rotgelbes Öl ab. Dasselbe war nicht zum Erstarren zu bringen und lässt sich auch sonst auf keine Weise reinigen. Es wurde deshalb nicht weiter untersucht, sondern gleich weiter verarbeitet.

Das Öl wird zu diesem Zweck im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit der 15fachen Menge 20% Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade unter Umschütteln gelinde erwärmt. Es scheidet sich dann nach einiger Zeit die Isobutylindolkarbonsäure als weisse, flockige Masse ab, indem das Ganze zuletzt breiartig erstarrt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und die Karbonsäure mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird sie aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Die Isobutylindolkarbonsäure bildet weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Sie ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Auch in Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht und wird hieraus durch Säuren unverändert abgeschieden.

Analyse:

0,2470 g Substanz = 14 ccm Volum N, b = 768, t = 22°.

0,1824 g Substanz lieferten 0,4709 g CO_2 und 0,1234 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 70,41%	C = 70,24%
H = 7,52 „	H = 7,31 „
N = 6,49 „	N = 6,82 „

Butylindolkarbonsaures Baryum.

$(C_{12}H_{14}NCO.O)_2Ba.$

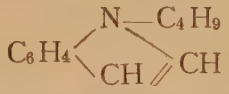
Löst man einen Teil der Butylindolkarbonsäure in der gerade hinreichenden Menge Ammoniak und fügt Chlorbaryum hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein schneeweisses Pulver aus, welches auf einer Tonplatte getrocknet wird.

Analyse:

0,1742 g Substanz gab 0,0722 g $BaSO_4$ und 0,04242 g Ba.

Gefunden:	Berechnet:
Ba = 24,34 %	Ba = 24,07 %.

Darstellung des Isobutylindol.



Zur Darstellung des Isobutylindol kann man die rohe Karbonsäure benutzen; dieselbe wird in einem Rundkolben gebracht und auf dem Ölbade auf ungefähr 160° erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist. Es bleibt ein dunkelbraunes Öl zurück, welches mit Wasserdämpfen destilliert und mit Äther aus dem Destillat extrahiert wird. Die ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Kali getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Das Isobutylindol siedet bei 260° und hat einen angenehmen Geruch. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich. In reinem Zu-

stande ist die Verbindung eine farblose Flüssigkeit, welche sich jedoch mit der Zeit rötlich färbt. Das Indol färbt einen mit alkoholischer Salzsäure getränkten Fichtenspahn intensivrot, ist unlöslich in verdünnter, löslich in konz. Salzsäure, doch scheidet sich aus dieser Lösung nach einiger Zeit ein weisser flockiger Niederschlag aus.

Analyse:

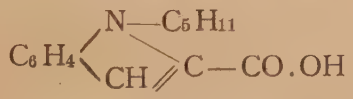
0,2232 g Substanz = 16 ccm N, b = 760 mm, t = 21°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,16 %	N = 8,09 %.

Einwirkung von Pikrinsäure auf Isobutylindol.

1 g (1 Mol.) Isobutylindol wird in Äther gelöst und hierzu eine ätherische Lösung von 1,12 g Pikrinsäure hinzugefügt. Beim Zusammentreffen der beiden Lösungen entsteht sofort eine dunkelrote Färbung. Es scheidet sich aber kein fester Körper aus, wie bei den Methyl-, Äthyl- und Allyndolen. Auch in eine Kältemischung gestellt fällt nichts aus. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dunkelrotes, dickes Öl zurück, welches auf keine Weise fest zu bekommen war.

Darstellung der Isoamylindolkarbonsäure.



10 g (1 Mol.) des salzsauren Isoamylphenyl-

hydrazin werden in kaltem Wasser gelöst und die berechnete Menge 4,12 g Brenztraubensäure hinzugefügt. Die klare Lösung färbt sich sofort gelb und es scheidet sich nach kurzer Zeit ein rotes Öl ab, welches im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure übergossen wird. Nun wird auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei sich nach einiger Zeit eine rötlich flockige Masse ausscheidet. Dieselbe wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert, in verdünnter Natronlauge gelöst und nach dem Kochen mit wenig Tierkohle durch Salzsäure wieder abgeschieden.

Das fast farblose Produkt wird in heissem Alkohol gelöst und krystallisiert hieraus in weissen glänzenden Nädelchen aus.

Die Isoamylindolkarbonsäure ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sie schmilzt bei 122°.

Man erhält die Karbonsäure auch sehr leicht, wenn man die konz. Salzsäure gleich zu der trüben Lösung, aus der sich das Öl noch nicht abgeschieden hat, hinzufügt und dieses Gemisch auf dem Wasserbade gelinde erwärmt.

Analyse:

0,2981 g Substanz ergab 16 ccm N, b = 765 mm, t = 19°.

0,1264 g Substanz lieferten 0,3364 g CO_2 und 0,0857 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
C = 72,59 %	C = 72,72 %
H = 7,54 „	H = 7,35 „
N = 6,21 „	N = 6,06 „

Amylindolkarbonsaures Baryum.

$(C_{13}H_{16}.N.COO)_2Ba.$

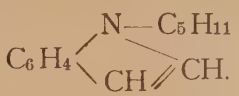
Löst man die Isoamylindolkarbonsäure in Ammoniak und fügt Chlorbaryum hinzu, so fällt das Baryumsalz sofort als schneeweisser Körper aus, welcher auf einer Tonplatte im Exsikkator getrocknet wird. Es schmilzt nicht.

Analyse:

0,2136 g Substanz gab 0,0845 g $BaSO_4$ und 0,0497 g Ba.

Gefunden:	Berechnet:
Ba = 23,27 %	Ba = 22,94 %.

Darstellung des Isoamylindol.



Erhitzt man die Isoamylindolkarbonsäure längere Zeit im Ölbade auf ca. 150° bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist, so bleibt ein schwarzbraunes

Öl zurück, welches in gleicher Weise, wie Butylverbindung gereinigt wird.

Analyse:

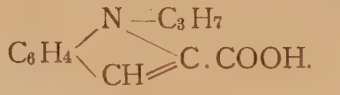
0,1556 g Substanz ergab 11 ccm N, b = 754 mm, t = 20°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 7,22 %	N = 7,03 %.

Isoamylindol siedet bei 276° und bildet ein farbloses, angenehm riechendes Öl, welches sich jedoch mit der Zeit rötlich färbt. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich, unlöslich in Wasser und färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn rot.

Auch bei dem Amylindol konnte kein festes Pikrat erhalten werden.

Darstellung der Isopropylindolkarbonsäure.



6 g (1 Mol.) des salzsauren Isopropylphenylhydrazin werden in Wasser gelöst und hierzu die berechnete Menge 2,83 g (1 Mol.) Brenztraubensäure allmählich hinzugefügt. Zu der klaren Lösung, welche sich sehr schnell trübt, wird dann ein Überschuss von konz. Salzsäure hinzugefügt und auf dem Wasserbade unter Umschütteln gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Karbonsäure als weisse, flockige Masse ab, welche nach dem Erkalten abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Sie wird in

heissem Alkohol gelöst und krystallisiert hieraus in kleinen glänzenden Nadeln, welche bei 183° schmelzen.

Die Isopropylindolkarbonsäure ist in Alkohol und Äther leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1939 g Substanz ergaben 12 ccm N, b = 749 mm, t = 21°.

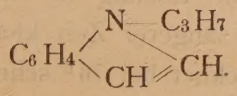
Gefunden:	Berechnet:
N = 6,94%	N = 6,89%.

Isopropylindolkarbonsaures Baryum

$(C_{11}H_{12}N.CO.O)_2Ba$

entsteht, wenn die Indolkarbonsäure in Ammoniak gelöst wird und hierzu Chlorbaryum hinzugefügt wird. Es fällt hierbei das Baryumsalz als weisses Pulver aus, welches nicht schmilzt.

Darstellung des Isopropylindol.



Die Isopropylindolkarbonsäure wird in einem Rundkolben auf dem Ölbade einige Stunden auf 190—200° erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist. Es hinterbleibt ein schwarzbrauner Rückstand, welche mit Wasserdämpfen wie die Butyl- und Amylverbindung destilliert wird.

Das reine Isopropylindol ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche ähnlich riecht, wie die beiden ersten Verbindungen. Es siedet bei 250° und ist in Alkohol und Äther leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Es färbt einen mit konz. Salzsäure getränkten Fichtenspahn intensiv rot.

Analyse:

0,1028 g Substanz ergaben 8 ccm N, b = 747 mm t = 22°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,66 %	N = 8,80 %.

Das Pikrat des Isopropylindol.

Zu der ätherischen Lösung des Isopropylindol wird eine ätherische Lösung von Pikrinsäure hinzugefügt. Beim Zusammentreffen der beiden Flüssigkeiten entsteht eine rote Färbung und es scheiden sich, nachdem die Lösung in eine Kältemischung gestellt ist, nach längerer Zeit kleine rote Krystalle ab, welche getrocknet bei 76° schmelzen.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit zu teil werden liess.